Über Verbindungen, welche Vanadinsäure und Molybdänsäure enthalten.

Von

Zygmunt Perkowski

aus Wilno.

Über Verbindungen, welche Vanadinsäure und Molybdänsäure enthalten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät, II. Sektion,

der

Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt im November 1912 von

Zygmunt Perkowski

aus Wilno.

München 1912.

Druck von L. Baeck & Co.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548303_0083

Die folgende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Kgl. Bayer. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Die Anregung zu der Arbeit gab mir Herr Prof. Dr. phil. W. Prandtl, der mich auch bei der Ausführung mit seinem Rat in liebenswürdigster Weise unterstützte.

Ich möchte nicht unterlassen, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Sr. Exzellenz, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Adolf Ritter von Baeyer und Herrn Prof. Dr. phil. Wilhelm Prandtl, für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse ergebenst zu danken.

Einleitung.

Verbindungen, welche Vanadinsäure und Molybdänsäure enthalten, sind bisher in sehr grosser Zahl dargestellt worden. Von einer Aufzählung der einzelnen Arbeiten will ich vorläufig absehen, da ich im Verlaufe der vorliegenden Abhandlung die Resultate früherer Forscher noch eingehend besprechen werde. Hier sei nur so viel vorausgeschickt, dass sich besonders Karl Friedheim und seine Schüler, wie von Euler-Chelpin, Isenburg, Toggenburg, viele Jahre hindurch mit dem Studium von Vanadinmolybdänsäureverbindungen befasst haben. So zahlreich die bisher bekannten Verbindungen dieser Art auch sind, so wenig ist es bisher gelungen, sich von ihrer Konstitution ein klares und übersichtliches Bild zu machen. Auf Grund seiner langjährigen Untersuchungen ist Friedheim zu der Überzeugung gelangt, dass die Vanadinmolybdate und andere derartige Verbindungen nicht als Salze einer komplexen Vanadinmolybdänsäure zu betrachten seien, sondern als „Doppelsalze" von Vanadaten und Molybdaten, aber den weiteren Schritt zu einer einheitlichen Auffassung aller dieser Verbindungen hat er nicht mehr getan. Die Ergebnisse eigener Untersuchungen über Verbindungen, welche Vanadinsäure und Selenigesäure enthalten [1]), haben W. Prandtl zu der Überzeugung geführt, dass diese Verbindungen Hexavanadinsäure enthalten. Düllberg [2]) hat im Jahre 1903 auf Grund physikalisch-chemischer Untersuchungen gezeigt, dass die sauren Vanadate

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie, 73 (1912) 223.
[2]) Zeitschr. f. physikal. Chemie, 45 (1903) 129.

als Salze der **Hexavanadinsäure** $H_4V_6O_{17}$ zu betrachten sind. Saure Vanadate oder Hexavanadate entstehen, wenn man auf farblose neutrale, oder alkalische Vanadinsäurelösungen Säuren einwirken lässt. In den farblosen Vanadatlösungen ist im allgemeinen Metavanadat vorhanden, dem nach Düllberg die Formel $\overset{I}{Me_3}V_3O_9$ zu kommt. Pyrovanadat und besonders Orthovanadat sind in wässeriger Lösung nicht existenzfähig, sondern werden hydrolytisch gespalten unter Bildung von freier Base und Metavanadat. Die Bildung von Hexavanadat aus Metavanadat durch Einwirkung von Säuren macht sich äußerlich dadurch bemerkbar, daß sich die farblose Lösung intensiv gelb bis gelbrot färbt. Der Vorgang läßt sich folgendermaßen formulieren:

$$2\,\overset{I}{Me_3}V_3O_9 + 2\,CH_3.COOH = \overset{I}{Me_4}V_6O_{17} + 2\,\overset{I}{MeOOC}.CH_3 + H_2O$$

Da Vanadinmolybdän- und Vanadinselenigsäure-Verbindungen stets in saurer Lösung entstehen, sind die Bedingungen für die Bildung von Hexavanadinsäure gegeben. Die Formulierung der Vanadinselenigsäure-Verbindungen als Derivate der Hexavanadinsäure hat W. Prandtl zu verhältnismäßig einfachen Formeln geführt, wie z. B.:

$H_4V_6O_{17} \cdot 4\ H_2SeO_3$

$Na_2H_2V_6O_{17} \cdot 4\ H_2SeO_3 \cdot 6\ H_2O$

$(NH_4)_2H_2V_6O_{17} \cdot 4\ SeO_2$

$Me_3HV_6O_{17} \cdot 12\ SeO_2 \cdot x\ H_2O$ (Me = NH_4 oder K).

Ein vorläufiger Versuch, auch die Verbindungen, welche Molydbdänsäure oder Wolframsäure neben Vandinsäure enthalten, soweit sie aus sauren Lösungen entstehen, als Derivate der Hexavanadinsäure zu formulieren, hat das überraschende Ergebnis gehabt, daß sich dann die früher so komplizierten und unübersichtlichen Formeln verhältnismäßig einfach gestalten. Die Vanadinmolybdänsäure-Verbindungen stellen sich im allgemeinen dann als Vereinigungen von einem Molekül Hexavandat mit 6 Molekülen saurem Monomolybdat oder 6 Molekülen Trimolybdat dar. Eine ziemlich große Anzahl

der in der Literatur beschriebenen Vanadinmolybdate ließ sich aber nicht ungezwnngen in Hexavanadatformeln bringen, oder ergab Formeln mit ganz unwahrscheinlichen Zahlenverhältnissen. Meine Aufgabe bestand nun darin, experimentell festzustellen

1) ob die neue Formulierung W. Prandtl's überhaupt zulässig ist und
2) wenn ja, ob die ihr widerstrebenden Stoffe wirklich als chemische Individuen betrachtet werden können.

Allgemeines über die Bildung von Vanadinsäuremolybdänsäure-Verbindungen.

Aus den früheren Untersuchungen geht hervor, daß Vanadinsäuremolybdänsäureverbindungen sich bilden beim Zusammentreffen von Paramolybdaten und Metavanadaten, ferner bei der Einwirkung von Molybdäntrioxyd MoO_3 auf Vanadate und umgekehrt bei der von Vanadinpentoxyd V_2O_5 auf Molybdate. Im letzteren Falle entzieht das zugesetzte saure Oxyd dem Salz zunächst Basis; es bilden sich saure Salze der beiden Säuren und diese vereinigen sich dann in bestimmten einfachen Verhältnissen zu Verbindungen höherer Ordnung. Diese Bildungsweisen entsprechen völlig denen der Vanadinsäureselenigsäure-Verbindungen und es war deshalb zu erwarten, daß Vanadinmolybdänverbindungen analog wie diese sich auch bilden würden, wenn man Vanadinpentoxyd und Molybdäntrioxyd in bestimmten Verhältnissen in Alkalilauge löst, und die so entstandene Mischung von neutralem oder alkalischem Vanadat und Molybdat mit einer geeigneten nicht zur Komplexbildung neigenden Säure versetzt. Derartige Säure sind z. B. Essigsäure oder Salpetersäure. Es müssen sich dann zunächst wieder saure Salze der beiden Metallsäuren bilden; und wenn die Vanadinmolybdate wirklich Verbindungen von sauren Vanadaten und sauren Molybdaten sind, so muß man auf diese Weise dieselben Verbindungen erhalten, wie nach den Methoden früherer Forscher. Diese Erwartung ist eingetroffen und wir haben von der Darstellung der Vanadinmolybdänverbindungen durch Ansäuern alkalischer Lösungen häufig Gebrauch gemacht. Diese Methode hat vor dem Kochen von Vanadatlösungen mit Molybdäntrioxyd oder umgekehrt von Molybdatlösungen mit Vanadin-

pentoxyd den Vorteil, daß nicht von vornherein in Gestalt des zugesetzten Oxydes (MoO_3 bezw. V_2O_5) ein schwerlöslicher Stoff in das Reaktionsgemisch gelangt, der sich möglicherweise mit einem schwerlöslichen Reaktionsprodukt vermischt.

Um den Verlauf der eintretenden Reaktionen besser verstehen zu können, mußte zuerst darüber Klarheit geshaffen werden, wie sich neutrale oder alkalische Alkalivanadat- und Alkalimolybdat-Lösungen, jede für sich allein, gegen Essigsäure verhalten.

Die farblosen Vanadatlösungen enthalten, wie schon erwähnt, im wesentlichen Metavanadat $\overset{I}{Me}_3V_3O_9$, welches beim Ansäuern unter Gelbfärbung in (Hexavanadat $\overset{I}{Me}_4V_6O_{17}$) übergeht. Das neutrale Hexavanadat $\overset{I}{Me}_4V_6O_{17}$ ist nach Düllberg hydrolytisch gespalten in ein saures Salz und freie Base:

$$\overset{I}{Me}_4V_6O_{17} + H_2O \rightleftharpoons \overset{I}{Me}_3H\ V_6O_{17} + \overset{I}{Me}OH$$

Diese tertiären Hexavanadate $\overset{I}{Me}_3H\ V_6O_{17}$ ($= {}^3/_2\overset{I}{Me}_2O\ .\ {}^1/_2H_2O\ .\ 3\ V_2O_5$) sind identisch mit den früheren Divanadaten $\overset{I}{Me}_2O\ .\ 2\ V_2O_5$. Ueber das Verhalten von alkalischen oder neutralen Alkalimolybdatlösungen gegen Mineralsäuren finden sich in der Literatur verschiedene Angaben; über das Verhalten von Essigsäure gegen Molybdatlösungen haben wir dagegen keine Angaben gefunden. W. Prandtl hat aber schon vor längerer Zeit das Verhalten von Ammoniummolybdatlösungen gegen Essigsäure durch Herrn Hermann Manz prüfen lassen. Die Versuchsergebnisse waren folgende: Eine heiße, ammoniakalische Lösung von käuflichem Ammoniummolybdat wurde mit verdünnter Essigsäure angesäuert und zur Kristallisation gebracht; es kristallisierte ein Salz von der Zusammensetzung

$3\ (NH_4)_2O\ .\ 7\ MoO_3\ .\ 4\ H_2O$ oder
$5\ (NH_4)_2O\ .\ 12\ MoO_3\ .\ 7\ H_2O$

aus, d. h., es wurde Ammoniumparamolybdat erhalten, dessen prozentische Zusammensetzung bekanntlich mit beiden angeführten Formeln im Einklang steht, so daß es schwer fällt, sich für die eine oder andere zu entscheiden.

Bei einem zweiten Versuche wurde eine heiße gesättigte Lösung von käuflichem Ammoniummolybdat mit dem gleichen Volumen Eisessig versetzt; beim Erkalten schied sich in reichlicher Menge ein kristallinisches Pulver ab von folgender Zusammensetzung:

	I.	Molekularverhältnisse				
MoO_3	83,42%	3,82	oder	6,00	oder	7,00
$(NH_4)_2O$	7,72%	1,00	„	1,53	„	1,79
H_2O	8,86%	3,32	„	5,09	„	5,94

	II.	Molekularverhältnisse				
MoO_3	82,92%	3,92	oder	6,00	oder	7,00
$(NH_4)_2O$	7,65%	1,00	„	1,53	„	1,75
H_2O	9,43%	3,56	„	5,45	„	6,36

Einen weiteren Versuch habe ich selbst ausgeführt. Ich versetzte eine etwa 20 prozentige Lösung von käuflichem Ammoniummolybdat mit Eisessig, bis die Ausscheidung eines weißen kristallinischen Pulvers begann. Nach dem Stehen über Nacht hatten sich rechteckig begrenzte, anscheinend rhombische, farblose glänzende Kristalle in reichlicher Menge ausgeschieden, die abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wurden.

Analyse

Angewandt:	Gefunden:
0,6660 g	0,5694 g MoO_3
1,5213 „	$(NH_4)_2O$ entsprechend 4,6 ccm 1 n. HCl
1,7064 „	$(NH_4)_2O$ entsprechend 4,85 ccm 1 n. HCl
0,5098 „	0,4365 g MoO_3

	% I	% II	Mittel	Molekularverhältnisse
MoO_3	85,50	85,62	85,56	4,05 oder 6,00 oder 7,00
$(NH_4)_2O$	7,87	7,41	7,64	1,00 „ 1,48 „ 1,73
H_2O			6,80	2,57 „ 3,81 „ 4,45

$(NH_4)_3H_3Mo_6O_{21} \cdot 2\ H_2O$

		berechnet:	gefunden:
6	MoO_3	864,00	86,00%	85,56%
$1^1/_2$	$(NH_4)_2O$	78,12	7,77%	7,64%
$3^1/_2$	H_2O	63,05	6,28%	6,80%
		1005,17		

Aus der Mutterlauge der Kristalle schied sich bei weiterem Eindunsten ein dichter weißer Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop betrachtet aus lauter kleinen doppeltbrechenden Nädelchen bestand.

Analyse

Angewandt:	Gefunden:
0,6283 g	0,4733 g MoO_3
0,3806 g	0,2861 g MoO_3
1,2653 g	$(NH_4)_2O$ entsprechend 2,9 ccm 1 n. HCl
1,1338 g	$(NH_4)_2O$ entsprechend 2,95 ccm 1 n. HCl

	% I	% II	Mittel	Molekularverhältnisse
MoO_3	75,33	75,17	75,25	4,07 oder 6,00 oder 7,00
$(NH_4)_2O$	6,57	6,77	6,68	1,00 „ 1,47 „ 1,72
H_2O			18,07	7,80 „ 11,52 „ 13,44

$(NH_4)_3H_3Mo_6O_{21} \cdot 10\ H_2O$

		berechnet:	gefunden:
6	MoO_3	864,00	75,16%	75,25%
$1^1/_2$	$(NH_4)_2O$	78,12	6,79%	6,68%
$11^1/_2$	H_2O	207,20	18,03%	18,07%
		1149,32		

Aus den stark essigsauren Lösungen wurde also, wie zu erwarten war, Salze erhalten, die viel ärmer an Ammoniak sind, als das Ammoniumparamolybdat. Wie aus den Mole-

kularverhältnissen $MoO_3 : (NH_4)_2O : H_2O$ hervorgeht, läßt sich die Zusammensetzung dieser stark sauren Salze am besten durch Formeln wiedergeben, die 6 MoO_3-Gruppen im Molekül enthalten, wie $(NH_4)_3H_3Mo_6O_{21} . 2$ oder $10\,H_2O$. Auf die umfangreiche und widerspruchsvolle Literatur der Molybdate kann hier nicht eingegangen werden. Es sei nur erwähnt, daß P. Klason*) aus Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung geschlossen hat, daß das gewöhnliche Ammoniummolybdat die Formel $(NH_4)_5H\,Mo_6O_{21} . 3\,H_2O$ hat und in wässeriger Lösung in zwei Salze, in Tri- und Diammoniumtrimolybdat

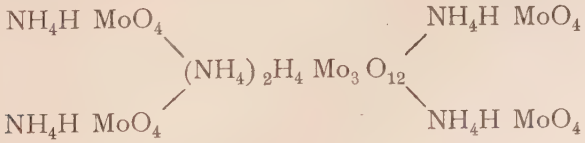
$$(NH_4)_3H_3Mo_3O_{12} + (NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}$$

zerfallen ist. Durch Zusatz berechneter Mengen Salzsäure bezw. Ammoniak zu der Lösung des gewöhnlichen Ammoniummolybdates hat Klason das Mono-, Di- und Triammoniumtrimolybdat $(NH_4)H_5Mo_3O_{12}$, $(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12} . H_2O$ und $(NH_4)_3H_3Mo_3O_{12} . 4\,H_2O$ erhalten.

Das auch von uns erhaltene Salz $(NH_4)_3H_3Mo_6O_{21} . 2H_2O$ ist nach Klason das Doppelsalz

$$(NH_4)H_5Mo_3O_{12} + (NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}.$$

W. Prandtl hat aus dem Verhalten des Ammoniumparamolybdates gegen Essigsäure einerseits und gegen Hexavanadate andererseits geschlossen, daß ihm zwar die Formel $3\,(NH_4)_2O . 7\,MoO_3\,4\,H_2O$, auf welche die prozentische Zusammensetzung etwas besser stimmt, als auf die Formel $5\,(NH_4)_2O . 12\,MoO_3 . 7\,H_2O$, zukommt, daß es aber auf Zusatz von Säuren in Trimolybdat übergeht. Das Ammoniumparamolybdat $3\,(NH_4)_2O . 7\,MoO_3 . 4\,H_2O$ betrachtet er als eine Verbindung, oder als Doppelsalz von einem Molekül Diammoniumtrimolybdat mit vier Molekülen saurem Ammoniummolybdat:



*) Ber. 34 (1901) 153.

Läßt man steigende Mengen von Säuren darauf einwirken, so wird den Monomolybdatmolekülen Ammoniak entzogen und sie polymerisieren sich selbst zu Trimolybdat

$3\,[(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12} \cdot 4\,NH_4HMoO_4] - 4\,NH_3 = 7\,(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}$

Dem Diammoniumtrimolybdat kann durch Säuren noch weiter Ammoniak entzogen werden, z. B. nach

$$2\,(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12} - NH_3 = (NH_4)_3H_3Mo_6O_{21} \cdot 2\,H_2O$$

d. h. es geht in das von mir erhaltene Doppelsalz von Mono- und Diammoniumtrimolybdat über. Vielleicht können sich aber auch 2 Moleküle so stark saurer Trimolybdate unter Wasseraustritt zu einem Molekül Hexamolybdat vereinigen. Die Ähnlichkeit einer derartigen Hexamolybdänsäure $H_4Mo_6O_{20}$ oder $H_6Mo_6O_{21}$ mit der Haxavanadinsäure $H_4V_6O_{17}$ ist jedenfalls bemerkenswert. In der Trimolybdänsäure scheinen nur zwei Wasserstoffatome durch Metallatome ersetzbar zu sein. Durch mehr als zwei Hydroxylionen wird ein Molekül Trimolybdänsäure in Monomolybdat gespalten:

$$\overset{I}{Me_2}H_2Mo_3O_{11} + \overset{I}{MeOH} = 3\,\overset{I}{MeH}MoO_4.$$

Wie schon erwähnt, hat schon Friedheim*) erkannt, daß die vanadinmolybdänsauren Salze als Verbindungen von Vanadaten und Molybdaten zu betrachten sind. Er hat auch schon darauf hingewiesen, daß man deutlich zwei Klassen von Vanadinmolybdänverbindungen unterscheiden kann: rein weiße oder schwach gelb gefärbte, meist in Nadeln kristallisierende, leicht lösliche Salze vom Typus $3\,R_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot 4\,MoO_3$, und intensiv gelb gefärbte, in Wasser schwerer lösliche Verbindungen von der allgemeinen Zusammensetzung $5\,R_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot 12\,MoO_3$. Erstere betrachtete Friedheim als Doppelsalze von Divanadat mit Dimolybdat

$3\,R_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot 4\,MoO_3 = R_2O \cdot 2\,V_2O_5 + 2\,(R_2O \cdot 3\,MoO_3)$.

Betrachtet man die sauren Vanadate mit Düllberg als Salze der Hexavanadinsäure, so erhält man als Formel für die weißen leicht löslichen Salze

*) von Euler-Chelpin Diss. Berlin 1895.

$$4^1/_2\ R_2O\ .\ 3V_2O_5\ .\ 6\ MoO_3 x\ H_2O = R_3HV_6O_{17}\ .\ 6\ RHMoO_4\ .\ (x\ -\ 3^1/_2)\ H_2O,$$

für die gelben schwer löslichen Salze

$$7^1/_2\ R_2O\ .\ 3\ V_2O_5\ .\ 18\ MoO_3\ .\ xH_2O = \overset{I}{Me}_3HV_6O_{17}\ .\ 6\ R_2H_4Mo_3O_{12}\ (x\ -\ 12^1/_2)\ H_2O.$$

Nach dem Ergebnis meiner Untersuchungen lassen sich alle gut charakterisierten Vanadinsäuremolybdänsäure-Verbindungen als Vereinigungen von Hexavanadat entweder mit saurem Monomolybdat oder mit Trimolybdat betrachten und zwar scheint ein Molekül Hexavanadat im Allgemeinen 6 Moleküle des Addenden anzulagern. Trimolybdatmoleküle werden fast immer in der Zahl 6 angelagert, dagegen kann die Zahl der angelagerten Monomolybdatmoleküle anscheinend zwischen 4 und 6 schwanken. Ein Hexavanadatmolekül kann aber offenbar auch Monomolybdat- und Trimolybdatmoleküle gleichzeitig anlagern; es entstehen dann Verbindungen, in denen das Verhältnis $V_2O_5 : MoO_3$ Werte annimmt, die zwischen den Verhältnissen $3\ V_2O_5 : 6\ MoO_3$ und $3\ V_2O_5 : 18\ MoO_3$ liegen. Derartige Verbindungen sind nicht nur unter den in der Literatur beschriebenen vorhanden, sondern wurden auch von uns oft beobachtet. Wiederholt wurden Verbindungen erhalten, die z. B. V_2O_5 und MoO_3 im Verhältnis 3 : 8 oder 3 : 10 enthielten. Ob es sich hier um eine Verbindung $\overset{I}{Me}_3HV_6O_{17}\ .\ 8$ bezw. $10\ \overset{I}{Me}HMoO_4$ oder um

$$\overset{I}{Me}_3HV_6O_{17}\begin{cases}2\,\overset{I}{Me}HMoO_4\\2\,\overset{I}{Me}_2H_4Mo_3O_{12}\end{cases}\quad\text{bez.}\quad \overset{I}{Me}_3HV_6O_{17}\begin{cases}4\,\overset{I}{Me}HMoO_4\\2\,\overset{I}{Me}_2H_4Mo_3O_{12}\end{cases}$$

handelt, läßt sich aus dem Gehalt an Basis $\overset{I}{Me}_2O$ erschließen.

Die Verbindung

$\overset{I}{Me}_3HV_6O_{17}\ .\ 8\ \overset{I}{Me}HMoO_4$ enthält $3\ V_2O_5 + 8\ MoO_3 + 5^1/_2\overset{I}{Me}_2O$

$$\overset{I}{Me}_3HV_6O_{17} \begin{cases} 2\ \overset{I}{Me}HMoO_4 \\ 2\ \overset{I}{Me}_2H_4Mo_3O_{12} \end{cases}$$

$$\text{enthält } 3\ V_2O_5 + 8\ MoO_3 + 4^1/_2\overset{I}{Me}_2O$$

Die Verbindung

$$\overset{I}{Me}_3H_6O_{17} \cdot 10\,\overset{I}{Me}HMoO_4 \text{ enthält } 3\,V_2O_5 + 10\,MoO_3 + 6^1/_2\overset{I}{Me}_2O$$

$$\overset{I}{Me}_3H_6O_{17} \cdot \begin{cases} 4\ \overset{I}{Me}HMoO_4 \\ 2\ \overset{I}{Me}_2H_4Mo_3O_{12} \end{cases}$$

$$\text{enthält } 3\,V_2O_5 + 10\ MoO_3 + 5^1/_2\overset{I}{Me}_2O$$

Der von mir gefundene Gehalt an Alkalioxyd spricht stets zu Gunsten der gemischten Anlagerungsprodukte, nicht für die Anlagerung von 8 oder 10 Molekülen Monomolybdat.

Die weißen nadelförmigen Salze $\overset{I}{Me}_3HV_6O_{17} \cdot 6\,\overset{I}{Me}HMoO_4 \cdot XH_2O$ erhält man, wenn man alkalische Lösungen, die V_2O_5 und MoO_3 in entsprechenden Mengen enthalten, mit Essigsäure oder einer anderen geeigneten Säure, z. B. Salpetersäure, schwach ansäuert und kristallisieren läßt. War in der ursprünglichen Lösung Vanadat oder Molybdat im Ueberschuß vorhanden, so scheidet sich aus der angesäuerten Lösung neben dem Vanadinmolybdat auch Hexavanadat oder Paramolybdat ab. Wie auf Seite 10 gezeigt wurde, kristallisierte aus schwachsaueren Molybdatlösungen Paramolybdat aus. Da letzteres nach W. Prandtl's Auffassung aus $\overset{I}{Me}_2H_4Mo_3O_{12} + 4\ \overset{I}{Me}HMoO_4$ besteht, lagert etwa vorhandenes Hexavanadat die in überwiegender Menge vorhandenen $MeHMoO_4$-Moleküle an: Es wird aus dem Paramolybdatkomplex das Trimolybdat gewissermaßen durch Hexavanadat verdrängt. Säuert man dagegen die Molybdatlösung stark an, so gehen die Paramolybdatkomplexe in Trimolybdat

über (siehe Seite 13), welches sich bei Anwesenheit von Hexavanadat an dieses anlagert unter Bildung der gelben Verbindung $\overset{I}{Me}_3HV_6O_{17} \cdot 6\ \overset{I}{Me}_2H_4Mo_3O_{12}$. Aus mäßig angesäuerten Lösungen erhält man Verbindungen, die Mono- und Trimolybdat gleichzeitig enthalten, oder Gemische von gelben und weißen Salzen. Wie schon Friedheim und seine Schüler beobachtet haben, lassen sich die Salze der beiden Reihen ineinander überführen. Die weißen Salze gehen durch Einwirkung von Säuren oder beim Kochen mit MoO_3 in gelbe über, die gelben durch Einwirkung von Alkalihydroxyden in weiße.

Mit dem Vorhandensein von Hexavanadat in den weißen Verbindungen scheint die Farbe in Widerspruch zu stehen. Die starke Belastung des gefärbten Hexavanadatmoleküles mit farblosen Monomolybdatmolekülen vermag allein die helle Farbe nicht zu erklären, denn die gelben Verbindungen enthalten ja dreimal so viel Molybdän wie die weißen. Zur Erklärung dieser Tatsache kann man folgendes vorbringen: Die weißen Verbindungen sind viel stärker basisch als die gelben und es scheint, daß die Basis nicht starr an den Hexavanadatkomplex einerseits und an die Molybdatgruppen andererseits gebunden ist; sondern sich vielmehr zwischen beiden bewegen kann. Durch Aufnahme von Basis geht das rotgelbe Hexavanadat in farbloses Metavanadat über:

$$\overset{I}{Me}_4V_6O_{17} + 2\ \overset{I}{Me}OH = \overset{I}{Me}_6V_6O_{18} + H_2O = 2\ \overset{I}{Me}_3V_3O_9 + H_2O$$

Das Metavanadat verhält sich zum Hexavanadat wie etwa das neutrale Kaliumchromat zum Kaliumdichromat:

$$K_2Cr_2O_7 + 2\ KOH = 2\ K_2CrO_4 + H_2O;$$
$$2\ KHCrO_4 = K_2Cr_2O_7 + H_2O$$
$$2\ \overset{I}{Me}_2HV_3O_9 = \overset{I}{Me}_4V_6O_{17} + H_2O$$

Der Uebergang von Hexavandat in Metavanadat kann innerhalb des komplexen Vanadatmolybdatmoleküles stattfinden und zwar geschieht dies anscheinend bei der Kristallisation der Verbindungen $\overset{I}{Me}_3HV_6O_{17} \cdot 6\ \overset{I}{Me}HMoO_4$. Das

Hexavanadat geht auf Kosten des Molybdates in Metavanadat und das Monomolybdat gleichzeitig in Trimolybdat über. Beim Lösen wirkt umgekehrt das Trimolybdat auf das Metavanadat basisentziehend ein unter Bildung von Hexavanadat. Deshalb gehen die weißen Salze mit gelber Farbe in Lösung. Die Farbe dieser Lösungen geht beim Erwärmen in Gelbrot über. In den gelben Lösungen wird ein von Konzentration und Temperatur abhängiges Gleichgewicht

$$\overset{I}{Me_3}HV_6O_{17} \cdot 6\ \overset{I}{Me}HMoO_4 \rightleftharpoons \overset{I}{Me_6}V_6O_{18} \cdot \overset{I}{Me_3}H_3Mo_6O_{21} \cdot 2\ H_2O$$

herrschen. Aehnliche Vorgänge spielen sich ab bei der Kristallisation und beim Lösen der gelben Salze. Die Farbe dieser Salze im festen Zustande ist wahrscheinlich nicht durch den Gehalt an Hexavanadat bedingt, sondern durch den an Trimolybdat. Ich erinnere an das gelbe Molybdänsäuredihydrat $Mo_3 \cdot 2\ H_2O$ ($= Mo_3O_9 \cdot 6\ H_2O$) und an die bekannten gelben Phosphormolybdate. Der Vorgang bei der Lösung bezw. der Kristallisation der gelben Verbindungen läßt sich z. B. folgendermaßen formulieren:

$$2\ K_3V_3O_9 \cdot 6\ K_2H_4Mo_3O_{12} \cdot 3\ H_2O =$$

$$K_3HV_6O_{17} \left\{ \begin{matrix} 3\ K_3H_3Mo_3O_{12} \\ 3\ K_2H_4Mo_3O_{12} \end{matrix} \right\} \cdot 4\ H_2O$$

Zum Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauungen können folgende von meinen Versuchsergebnissen angeführt werden (siehe Seite 35): Eine Lösung von 3 Mol. V_2O_5 und 18 Mol. MoO_3 in Natronlauge wurde mit einem großen Ueberschuß von Essigsäure versetzt und längere Zeit gekocht, so daß man annehmen konnte, daß sie neben Natriumacetat nur Hexavanadat und Trimolybdat enthielt. Bei der Fällung mit $BaCl_2$ lieferte die Lösung das Salz $Ba_3V_6O_{18} \cdot 6\ BaH_4Mo_3O_{12} \cdot 20\ H_2O$ oder $74\ H_2O$. Analog der Reaktion:

$$K_2Cr_2O_7 + BaCl_2 + H_2O + 2\ CH_3COONa =$$
$$2\ BaCrO_4 + 2\ KCl + 2\ HCl$$

hat sich folgender Vorgang abgespielt:

$$Na_3HV_6O_{17} \cdot 6\ Na_2H_4Mo_3O_{12}aq + 9\ BaCl_2 + 3\ NaC_2H_3O_2 =$$
$$Ba_3V_6O_{18} \cdot 6\ BaH_4Mo_3O_{12} \cdot aq + 18\ NaCl + 3\ CH_3COOH.$$

Ferner erhält man aus schwach saurer Lösung folgende Salze:

$$K_6V_6O_{18} \cdot 6\ K_2H_4Mo_3O_{12} \cdot 2\ H_2O$$
$$Na_6V_6O_{18} \cdot 6\ Na_2H_4Mo_3O_{12} \cdot 36\ H_2O$$

Die Zusammensetzung dieser Salze kann man auch durch die einfacheren Formeln

$KVO_3 . K_2H_4Mo_3O_{12}\ ^1/_3H_2O$ bezw. $K_3V_3O_9 . 3\,K_2H_4Mo_3O_{12} . H_2O$

$NaVO_3 . Na_2H_4Mo_3O_{12} . 6\,H_2O$ bezw. $Na_3V_3O_9 . 3\,Na_2H_4Mo_3O_{12} . 18\ H_2O$ wiedergegeben. Wegen ihrer Bildungsweise und ihrer Beziehungen zu den sauren Salzen haben wir uns für die polymeren Formeln entschieden. Vielleicht tritt in Wirklichkeit mit zunehmenden Mengen an Basis ein Zerfall in kleinere Moleküle ein.

In dem nun folgenden experimentellen Teile gebe ich von meinen sehr zahlreichen Versuchen, aus denen die oben stehenden Schlüsse gezogen worden sind, diejenigen wieder, welche für die Richtigkeit unserer Anschauungen besonders beweisend sind. Dabei werde ich aber auch die von früheren Forschern erhaltenen Verbindungen eingehend berücksichtigen und die alten Formeln den neuen Anschauungen anpassen. Ich werde besonders auf die in der Literatur beschriebenen Stoffe eingehen, die sich nicht in Hexavanadatformeln bringen lassen, und auf die Versuche, diese Stoffe darzustellen. Es sei gleich hier vorausgeschickt, daß meine darauf bezüglichen Bemühungen vergebens waren, alle derartigen Stoffe sind offenbar entweder Gemenge oder Zufallsprodukte, die sich nicht mit Sicherheit wieder erhalten lassen.

Experimenteller Teil.

I.

Verbindungen, welche Hexavanadat und Monomolybdat enthalten.

Diese Verbindungen sind meist nach dem Typus

$$\overset{I}{Me_3}HV_6O_{17} \cdot 6\,\overset{I}{Me}HMoO_4 \cdot XH_2O$$

$$\left(= 3\,V_2O_5 \cdot 6\,MoO_3 \cdot 4^1/_2\,\overset{I}{Me_2}O\,(+3^1/_2)\,H_2O\right)$$

zusammengesetzt und kristallisieren in weißen Nadeln, die sich in Wasser mit gelber Farbe sehr leicht lösen; beim Kochen färbt sich die Lösung gelbrot anscheinend infolge von Hydrolyse.

Bekannt sind bis jetzt folgende Salze:

Das Ammoniumsalz

$(NH_4)_3HV_6O_{17} \cdot 6\,NH_4HMoO_4 \cdot 7{,}10$ oder $13\,H_2O$

wurde von Milch*), Liebert**) und von EulerChelpin***) unter der Formel

$3\,(NH_4)_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot 4\,MoO_3$ 7,9 oder 11 H_2O in leicht löslichen, gelben, seidenglänzenden Kristallen erhalten bei der Einwirkung von MoO_3 auf Ammoniummetavanadat; es läßt sich unverändert umkristallisieren.

Das Kaliumsalz

$K_3HV_6O_{17} \cdot 6\,KHMoO_4 \cdot 7{,}8$ oder $10\,H_2O$

wurde von Liebert und von Euler-Chelpin unter der

*) Ludwig Milch Diss. 1887, Berlin.

**) Diss. 1891, Halle-Wittenberg.

***) Diss. 1895, Berlin.

Formel $3\ (NH_4)_2O\ .\ 2\ V_2O_5\ .\ 4\ MoO_3\ .\ 7{,}9$ oder $11\ H_2O$ in leicht löslichen gelben, seidenglänzenden Kristallen erhalten bei der Einwirkung von MoO_3 auf KVO_3; es läßt sich unverändert umkristallisieren.

Das Kaliumsalz

$K_3HV_6O_{17}\ .\ 6\ KHMoO_4\ .\ 7{,}8$ oder **$10\ H_2O$**

wurde von Liebert und von Euler-Chelpin unter der Formel $3\ K_2O\ .\ 2_2VO_5\ .\ 4\ MoO_3\ .\ 7{,}8$ oder $9\ H_2O$ als weiße oder schwach gelbliche, seidenglänzende Nadeln beschrieben; ich habe das Salz in gelblich weißen, leicht löslichen, glänzenden Nadeln erhalten, als eine Lösung von 10 g V_2O_5 und 15 g MoO_3 in Kalilauge mit Essigsäure schwach angesäuert und zur Kristallisation gebracht wurde.

Analyse.

Angewandt:	Gefunden:	
0,6586 g	MoO_3 0,2883 g	
	H_2O entsprechend	0,0649 Glühverlust
	V_2O_5 „	19,21 ccm $^1/_{10}$ n . $KMnO_4$
0,8875 g	V_2O_5 „	25,82 ccm $^1/_{10}$ n . $KMnO_4$
	MoO_3 0,3874 g	

	I%	II%	Mittel	Molekularverhältnisse
V_2O_5	26,60	26,53	26,57	3,00
MoO_3	43,77	43,65	43,71	6,25
K_2O		Diff.	19,87	7,34
H_2O	9,85		9,85	11,26

$K_3HV_6O_{17}\ .\ 6\ KHMoO_4\ .\ 8\ H_2O$

		berechnet:	gefunden:
$3\ V_2O_5$	547,2	26,76 %	26,57 %
$6\ MoO_3$	864,0	42,31 %	43,71 %
$4^1/_2\ K_2O$	424,4	20,78 %	19,87 %
$11^1/_2\ H_2O$	207,2	10,15 %	9,85 %
	2042,8		

Bei einem anderen ähnlichen Versuche, bei welchem eine Lösung von 5 g V_2O_5 und 5 g MoO_3 in Kalilauge mit verdünnter Essigsäure ganz schwach angesäuert wurde, erhielt

ich ein Salz, welches zwar V_2O_5 und MoO_3 ungefähr im Verhältnis 3 : 6 enthielt, aber einen viel höheren Gehalt an Alkali zeigte als das oben erwähnte Salz. Auf den Zusatz von Essigsäure zu der alkalischen Lösung hin färbte sie sich rotgelb und schied einen fein pulverigen gelben Niederschlag ab, der abfiltriert wurde. Aus dem orangegelben Filtrat schieden sich beim Verdunsten bald schöne nadelförmige Kristalle aus, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt waren. Sie wurden nach zwei Tagen abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet. Blaßgelbe Nadeln.

Analyse.

Angewandt:			Gefunden:
0,7970 g	MoO_3	0,2512 g	
	V_2O_5	entsprechen	18,1 ccm $^1/_{10}$n . $KMnO_4$
	K_2O	„	0,4720 g K_2SO_4
0,7820 g	V_2O_5	„	17,45 ccm $^1/_{10}$n . $KMnO_4$
	K_2O	„	0,4619 g K_2SO_4
0,4748 g	H_2O	„	0,0752 g Glühverlust

	I %	II %	Mittel	Molekularverhältnisse
V_2O_5	20,71	20,70	20,70	3,00
MoO_3	31,52	32,71	32,12	5,89
K_2O	32,03	31,95	31,99	8,95
H_2O	15,84		15,84	23,21

$KVO_3 . K_2MoO_4 . 4 H_2O$

		ber. in %:	gef. in %:
$^1/_2 V_2O_5$	91,1	20,33	20,65
MoO_3	144,0	32,09	32,12
$1^1/_2 K_2O$	141,45	31,53	31,99
$4 H_2O$	72,06	16,06	15,84

Dieses Salz läßt sich als ein Doppelsalz von Metavanadat und normalem Molybdat betrachten: wie nach seiner Zusammensetzung nicht anders zu erwarten ist, ist es offenbar sehr empfindlich gegen Säuren. Es ist mir nicht gelungen, das Salz ein zweites Mal zu erhalten. Seine Formel ist, wenn man das Metavanadat nach Düllberg formuliert

$$K_3V_3O_9 . 3 K_2MoO_4 . 12 H_2O$$

Das Natriumsalz.

$Na_4V_6O_{17} \cdot 6\,NaHMoO_4 \cdot 12\,H_2O$

ist bisher noch nicht beschrieben worden. Es wurde von mir folgendermaßen erhalten: 10 g MoO_3 und 10 g V_2O_5 wurden in Natronlauge gelöst und dann mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Die Mischung färbte sich orangegelb und blieb zunächst klar; beim Stehen über Nacht sonderte sie eine schleimige Trübung aus, die sich allmählich in einen feinpulverigen gelben Niederschlag verwandelte. Dieser wurde nach mehrtägigem Stehen abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet.

Analyse.

Angewandt:			Gefunden:
0,5351 g	H_2O entsprechend	0,0751 g	Glühverlust
	V_2O_5 „	16,0 ccm $^1/_{10}$n . $KMnO_4$	
		0,2340	MoO_3

Molekularverhältnisse				ber. in %	gef. in %
V_2O_5	3,00	3 V_2O_5	547,2	27,47	27,27
MoO_3	6,09	6 MoO_3	864,0	43,37	43,73
Na_2O	4,83	5 Na_2O	310,5	15,59	14,95
H_2O	15,64	15 H_2O	270,23	13,57	14,04

Außer den bisher beschriebenen Verbindungen von 1 Molekül Hexavanadat mit 1 Molekül Molybdat gibt es auch Verbindungen, die weniger Molybdatreste enthalten. Eine reine Verbindung von Typus: $\overset{I}{Me_3}HV_6O_{17} \cdot 4\,\overset{I}{Me}HMoO_4$ ist weder in der Literatur beschrieben, noch ist mir die Darstellung einer solchen gelungen. Auf ihre Existenz deutet aber das Auftreten von Verbindungen hin, in denen das Verhältnis $V_2O_5 : MoO_3$ zwischen den Werten 3 : 4 und 3 : 5 schwankt. Derartige Verbindungen sind stets Ammoniumsalze. von Euler Chelpin*) hat bei der Einwirkung von einem Molekül MoO_3 auf 2 oder 4 Moleküle NH_4VO_3

*) Diss. Berlin 1895 Seite 46—50.

rotgelbe Lösungen erhalten, aus denen sich zum Teil neben unveränderten schwer löslichen NH_4VO_3 sehr leicht lösliche weiße Nadeln ausschieden, denen er die Formel $4\ V_2O_5 . 6\ MoO_3 . 5\ (NH_4)_2O . 12$ oder $14\ H_2O$ zuschreibt. Es handelt sich jedenfalls um das Salz

$$(NH_4)_3HV_6O_{17} . 4^1/_2 NH_4HMoO_4 . 6 \text{ oder } 7\ H_2O.$$

von Euler Chelpin fand

	im Mittel	Molekularverhältnisse
V_2O_5	35,0 %	3,00
MoO_3	41,55 %	4,51
$(NH_4)_2O$	12,75 %	3,83
H_2O	10,65 %	9,24

Beim Umkristallisieren ging das Salz über in

$(NH_4)_3HV_6O_{17}\ 6\ NH_4HMoO_4 . 7\ H_2O$; beim Versetzen der kalt gesättigten Lösung mit Kaliumchlorid entstand das Salz **$K_3HV_6O_{17} . 6\ KHMoO_4 . 7\ H_2O$**. Ich habe 5,5 g V_2O_5 (ca. 3 Mol.) mit 8,7 g MoO_3 (6 Mol.) in so viel verdünntem Ammoniak unter Erwärmen gelöst, daß eine farblose Lösung entstand. Diese wurde in der Siedehitze mit Essigsäure angesäuert; aus der klaren rotgelben Lösung schieden sich beim Erkalten einheitliche, weiße, glänzende Nadeln aus, die in Wasser mit gelber Farbe leicht löslich waren. Die lufttrockenen Kristalle zeigten bei zwei verschiedenen Versuchen folgende Zusammensetzung:

Analyse.

	Angewandt:	Gefunden:
(I)	0,7462 g	MoO_3 0,3172 g
		V_2O_5 entspr. 27,42 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
	0,8566 g	V_2O_5 „ 31,55 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
	0,7645 g	$(NH_4)_2O$ entspr. 3,98 ccm 1 n. HCl
(II)	0,6479 g	MoO_3 0,2759 g
		V_2O_5 entspr. 22,9 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
	0,7718 g	V_2O_5 „ 27,35 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
		MoO_3 0,3285 g
	0,8657 g	$(NH_4)_2O$ entspr. 4,1 ccm 1 n. HCl

	(I) %	Molekularv.	(II) %		im Mittel	Mol.-V.
V_2O_5	33,45	3,00	32,23	32,31	32,22	3,00
MoO_3	42,51	4,82	42,58	42,56	42,57	5,01
$(NH_4)_2O$	13,55	4,25	12,33		12,33	3,92
H_2O	10,45	9,47		Diff.	12,86	12,07

Berechnet für: gefunden im Mittel:

$(NH_4)_3HV_6O_{17} . 5\ NH_4HMoO_4$

	(I) 6 H_2O	(II) 9 H_2O	(I)	(II)
V_2O_5	33,37%	32,31%	33,45%	32,22%
MoO_3	43,98%	42,58%	42,51%	42,57%
$(NH_4)_2O$	12,74%	12,33%	13,55%	12,35%
H_2O	991%	12,78%	10,45%	12,86%

Das Salz (II) entspricht genau der Formel

$(NH_4)_3HV_6O_{17} . 5\ NH_4HMoO_4 . 9\ H_2O.$

Die beiden oben angegebenen Salze von Euler Chelpins*) und die von mir erhaltenen Salze bilden Glieder einer Reihe, deren Anfangs- und Endglieder die Salze

$(NH_4)_3HV_6O_{17} . 4\ NH_4HMoO_4 . 6\ H_2O$ und

$(NH_4)_3HV_6O_{17} . 4\ NH_4HMoO_4 . 7{,}10$ oder 13 H_2O sind.

Hierher gehören auch die Mischsalze:

$(K,NH_4)_3HV_6O_{17} . 5\ (K,NH_4)HMoO_4 . 13\ H_2O$,

welches H. Jacoby*) unter der Formel

$3\ V_2O_5 . 5\ MoO_3 . {}^7/_2\ K_2O . {}^1/_2\ (NH_4)_2O . 16\ H_2O$

als in Wasser mit gelber Farbe leicht lösliche Nadeln beschreibt, und das Baryumammoniumsalz

$BaNH_4HV_6O_{17} . 5\ NH_4HMoO_4 . 6\ H_2O$ das von Euler Chelpin**) unter der Formel $3\ (NH_4)_2O . BaO . 3\ V_2O_5 . 5\ MoO_3 . 9\ H_2O$ beschrieben worden ist.

*) Diss. Bern. 1900 S. 21.

**) Diss. Berlin 1895 S. 53.

II.

Verbindungen, welche Hexavanadat und Trimolybdat enthalten.

Man kann bei diesen nach dem Gehalt an Basis zwei Gruppen unterscheiden: in der einen hat das Verhältnis $V_2O_5 : MoO_3 : \overset{I}{Me}_2O$ den Wert 3 : 18 : $7^1/_2$, in der anderen den Wert 3 : 18 : 9. Die Verbindungen der ersteren stärker sauren Gruppe sind intensiv gelb gefärbt, die der zweiten blaßgelb. Nach ihrer Bildung und Zusammensetzung kommen den beiden Gruppen folgende Formeln zu:

1) $\overset{I}{Me}_3HV_6O_{17} \cdot 6\ \overset{I}{Me}_2H_4Mo_3O_{12} \cdot XH_2O$ und

2) $\overset{I}{Me}_6V_6O_{18} \cdot 6Me_2H_4Mo_3O_{12} \cdot XH_2O$ bez.

$Me_3V_3O_9 \cdot 3\ \overset{I}{Me}_2H_4Mo_3O_{12}XH_2O$ *)

Das Ammoniumsalz.

$(NH_4)_3HV_6O_{17} \cdot 6\ (NH_4)_2H_4Mo_3O_{12} \cdot H_2O$

ist schon von Gibbs**) und von Liebert***) durch Einwirkung von V_2O_5 auf Ammoniumparamolybdat erhalten und unter der Formel

$2\ (NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 6\ MoO_3 \cdot 5$ bezw. $6\ H_2O$ und

$5\ (NH_4)_2O \cdot 2\ V_2O_5 \cdot 12\ MoO_3 \cdot 10\ H_2O$

beschrieben worden. Ich habe das Salz nach dem letztgenannten Verfahren dargestellt. Eine wässerige Lösung von 100 g käuflichem Ammoniummolybdat wurde zwei Stunden lang mit überschüssigem amorphem V_2O_5 gekocht; dann wurde vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbad bis zur Kristallisation eingedampft. Beim Erkalten erstarrte die Lösung fast ganz zu gelben, im kalten

*) Siehe Text Seite 32.

**) Am. Chem. J. 5 (1883—84) 374.

***) Diss. Halle-Wittenberg 1891 S. 22—29.

Wasser wenig, in heissem leicht löslichen Kristallen. Sie wurden abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet.

Analyse.

Angewandt: Gefunden:

0,7062 g MoO_3 0,4932 g

0,7350 g MoO_3 0,5128 g

V_2O_5 entsprechend 11,45 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$

0,7628 g 0,5325 g MoO_3

V_2O_5 entsprechend 11,95 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$

0,8369 g $(NH_4)_2O$ „ 3,19 ccm 1 n. HCl

0,9142 g $(NH_4)_2O$ „ 3,49 ccm 1 n. HCl

berechnet für:

$(NH_4)_3HV_6O_{17}$.

6 $(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}$. gef. in $^0/_0$ von:

	H_2O	Perkowski			Gibbs	Liebert	
	$^0/_0$	1	2	Mittel			
V_2O_5	14,48	14,29	14,21	14,25	14,73	14,4	14,5
MoO_3	68,71	69,84	69,81	69,81		68,45	68,5
(NH_4)	10,36	9,93	9,94	9,94	8,57	10,00	8,7
H_2O	6,45	5,94	6,03	5,98	7,43	7,15	8,3

Die Salze von Gibbs und Liebert sind etwas saurer gewesen als mein Salz, etwa der Formel $(NH_4)_2H_2V_6O_{17}$. 6 $(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}$. H_2O entsprechend; daher der geringere Gehalt an $(NH_4)_2O$ und der größere Gehalt an Wasser. Das Wasser ist vielleicht als Konstitutionswasser aufzufassen entsprechend der Formel

$$(NH_4)_3H_3V_6O_{18} \cdot 6\ (NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}.$$

Das Kaliumsalz

$K_3HV_6O_{17}$. 6 $K_2H_4Mo_3O_{12}$. 6 H_2O

wurde bereits von Liebert*) und von Euler Chelpin**) erhalten und als 5 K_2O . 2 V_2O_5 . MoO_3 . 12 H_2O beschrieben. Das von denselben Autoren beschriebene Salz 2 K_2O . V_2O_5 . 6 MoO_3 . 6 H_2O ist nach Darstellung und Eigenschaften damit identisch, nur ist es noch saurer. Ich habe zur Darstellung

*) Diss. Halle-Wittenberg 1891 S. 34—36.

**) Diss. Berlin 1895 S. 34.

des Salzes 5,5 g V_2O_5 (3 Mol.) und 26 g MoO_3 (18 Mol.) in Kalilauge gelöst, mit überschüssiger Essigsäure angesäuert und einige Minuten zum Sieden erhitzt. Die klare, rotgelbe, ziemlich konzentrierte Lösung schied beim Erkalten durchsichtige gelbe Prismen aus; die Ausscheidung kann durch Rühren beschleunigt werden, und man erhält dann einen feinen gelben pulverigen Niederschlag in reichlicher Menge. Er wurde rasch abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Aus der Mutterlauge schieden sich beim Stehen wieder kleine Nädelchen aus:

Analyse.

Angewandt:			Gefunden:
0,8543 g	MoO_3	0,5321 g	
	V_2O_5	entsprechend	12,22 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
0,7194 g	H_2O	„	0,0566 g Glühverlust
0,6305 g	H_2O	„	0,0496 g Glühverlust
0,9939 g	K_2O	„	0,3115 g K_2SO_4
0,8551 g	V_2O_5	„	12,25 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
			0,5310 MoO_3

	I%	II%	Mittel	Molekularverhältnis
V_2O_5	13,08	13,07	13,07	3,00
MoO_3	62,28	62,10	62,19	18,05
K_2O	16.95		16,95	7,51
H_2O	7,87	7,87	7,87	18,27

Berechnet für:

$K_3HV_6O_{17}$. $6\,K_2H_4Mo_3O_{12}$. $6\,H_2O$		Gef. in % von: Perkowski	Liebert	v. Euler-Chelpin
V_2O_5	13,07%	13,03	13,1	13,43
MoO_3	62,08%	62,19	61,7	61,97
K_2O	16,92%	16,95	17,1	17,22
H_2O	7,98%	7,87	8,1	—

Das Salz ist in warmem Wasser bedeutend leichter löslich als in kaltem. Die orangegelbe Lösung ist nicht ganz klar, sondern opalisiert, offenbar infolge von Hydrolyse. Beim Umkristallisieren wurden glänzende, gelbe, durchsichtige Kristallkörner erhalten, die zu harten Krusten vereinigt waren.

Das umkristallisierte Salz war etwas saurer und auch wasserärmer als das ursprüngliche. Es hatte folgende Zusammensetzung:

$$K_2H_2V_6O_{17} \cdot 6\ K_2H_4Mo_3O_{12}.$$

Analyse.

Angewandt:		Gefunden:		
0,6491 g	MoO_3	0,4188 g		
	V_2O_5	entsprechend	9,73 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$	
0,6301 g	V_2O_5	„	9,48 „ $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$	
0,5660 g	H_2O	„	0,0346 g Glühverlust	
0,5494 g	H_2O	„	0,0339 g Glühverlust	
0,6741 g			0,4347 g MoO_3	

	I %	II %	Mittel	Molekularverhältnisse
V_2O_5	13,67	13,72	13,70	3,00
MoO_3	64,49	64,52	64,50	17,89
K_2O		Diff.	15,66	6,63
H_2O	6,11	6,17	6,14	13,60

		ber. in %:	gef. in %:
3 V_2O_5	547,2	13,55	13,70
18 MoO_3	2592,0	64,27	64,50
6 K_2O	660,1	16,37	15,66
13 H_2O	234,2	5,81	6,14
	4033,4		

Bei der Darstellung der gelben Hexavanadat-Trimolybdate durch Ansäuern alkalischer Lösungen, die V_2O_5 und MoO_3 im Verhältnis 1 : 6 enthalten, muß man darauf achten, genügend Säure zuzusetzen, sonst erhält man bei der Krisrallisation Gemenge von weißen Nadeln

$$(\overset{I}{Me_3}HV_6O_{17} \cdot 6\ \overset{I}{Me}HVO_4 \cdot XH_2O),$$

gelben Salzen und Paramolybdaten.

Das reine Natriumsalz $Na_3HV_6O_{17} \cdot 6\,Na_2H_4Mo_3O_{12} \cdot XH_2O$ ist bis jetzt noch nicht kristallisiert erhalten worden. Dies liegt jedenfalls an der Leichtlöslichkeit des Salzes. Dagegen hat von Euler-Chelpin*) ein gemischtes Kalium-Natrium-

*) l. c. S. 64.

salz $(Na,K)_3HV_6O_{17}$. 6 $(Na,K)_2H_4Mo_3O_{12}$. 14 H_2O in schönen hellgelben Kristallen erhalten und als

4 Na_2O . K_2O . 2 V_2O_5 . 12 MoO_3 . 18 H_2O beschrieben.

Das Baryumsalz.

$BaH_2V_6O_{17}$. 6 $BaH_2Mo_3O_{12}$. 24 oder 36 H_2O

wurde von Liebert*) und von Euler-Chelpin**) durch Umsetzung des Kaliumsalzes $K_2H_2V_6O_{17}$. 6 $K_2H_4Mo_3O_{12}$. 6 H_2O mit Bariumchlorid gewonnen.

Ich habe eine Lösung des Ammoniumsalzes $(NH_4)_3HV_6O_{17}$. 6 $(NH_4)_2HMo_3O_{12}$. H_2O in warmem Wasser mit überschüssiger Bariumchloridlösung versetzt. Erst nach einiger Zeit trat ein schon orangegelber grob kristallinischer Niederschlag auf.

Analyse.

Angewandt:		Gefunden:
0,6532 g	MoO_3	0,3800 g
	BaO entsprechend	0,1905 g $BaSO_4$
	V_2O_5 „	6,3 ccm $^1/_{10}$ n. KMO_4
0,7696 g	H_2O „	0,1062 g Glühverlust
0,7590 g	BaO „	0,2219 $BaSO_4$
	V_2O_5 „	7,35 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
		0,4413 g MoO_3

	I%	II%	Mittel	Molekularverhältnisse
V_2O_5	8,80	8,83	8,81	3,00
MoO_3	58,14	58,17	58,15	25,08
BaO	19,16	19,25	19,20	7,77
H_2O	13,80		13,80	47,58

Dieses Salz ist identisch mit dem Salz von Gibbs 5 BaO . 2 V_2O_5 . 16 MoO_3 29 H_2O ***)

*) 1. c. S. 47.

**) Gmelin-Kraut-Friedheim. 7. Aufl. III. 2, S. 202.

***) Gmelin-Kaut-Friedheim. 7. Aufl. III, 2, S. 376.

	Gefunden von Gibbs		
	I%	II%	III%
BaO	19,48	19,56	
V_2O_5		9,56	9,12
MoO_3			58,34
H_2O	12,96	13,6	13,00

Dieses Salz läßt sich auffassen als eine Verbindung von Baryumhexavanadat mit 6 Molekülen Baryumtetramolybdat:

$$Ba_2V_6O_{17} \,.\, 6\, BaH_2Mo_4O_{14} \,.\, 41\, H_2O$$

	ber. in %:	gef. in %:
3 V_2O_5	8,99	8,81
24 MoO_3	56,88	58,15
8 BaO	20,20	19,20
47 H_2O	13,93	13,80

Man kann aber auch dem Salz folgende Konstitution zuschreiben:

$$Ba_2V_6O_{17} \left\{ \begin{array}{l} 4\, BaO_4Mo_3O_{12} \\ 2\, Ba(H_5Mo_3O_{12})_2 \end{array} \right\} 34\, H_2O$$

Von den stärker basischen Salzen der empirischen Zusammensetzung $9\, M_2^{I}O \,.\, 3\, V_2O_5 \,.\, 18\, MoO_3 \,.\, XH_2O$ ist das Ammonium- und Kaliumsalz bereits beschrieben; das Natrium- und das Baryumsalz habe ich neu erhalten.

$$(NH_4)_6V_6O_{18} \,.\, 6\, (NH_4)_2H_4Mo_3O_{12} \,.\, 9\, H_2O$$

hat Isenburg*) neben anderen Salzen erhalten, als er eine Lösung von 145 g Ammoniummetavanadat (= 2 Mol. NH_4VO_3) und 765 g Ammoniumparamolybdat 1 Molekül $3\, (NH_4)_2O \,.\, 7\, MoO_3 \,.\, 4\, H_2O$ zur Trockene eindampfte, den Rückstand in Wasser löste, die Lösung wieder verdampfte und dieses Verfahren solange fortsetzte, als noch Ammoniak entwich. Er beschreibt das Salz als aus gelblichen, fast weißen derben Kristallen bestehend und teilt ihn in die Formel

$$3\, (NH_4)_2O \,.\, V_2O_5 \,.\, 6\, MoO_3 \,.\, 7\, H_2O$$ zu.

*) Diss. Bern 1901 S. 45.

Das Salz

$K_6V_6O_{18} . 6 K_2H_4Mo_3O_{12} . 3 H_2O$

hat in rötlichgelben prismatischen Kristallen von Euler-Chelpin erhalten durch Einwirkung von Kaliummetavanadat auf Kaliumparamolybdat. Seine Formel für das Salz ist $3 K_2O . V_2O_5 . 6 MoO_3 . 5 H_2O$. Ich habe das Salz erhalten, indem ich Lösungen, welche V_2O_5 und MoO_3 im Verhältnis 1 : 6 in Kalilauge enthielten, mit Essig- oder Salpetersäure versetzte, bis sie eben deutlich sauer gegen Lackmus reagierten. Scheidet sich bei der Kristallisation der Lösung ein Gemenge von weißen und gelben körnigen Kristallen aus, so löst man entweder die ganze Kristallisation nochmals in der Mutterlauge und setzt noch etwas Säure hinzu, oder man erwärmt das Kristallgemisch mit der Mutterlauge nur soweit, bis die leichter löslichen weißen Nadeln in Lösung gegangen sind. Lufttrocken besteht das Salz aus rein gelben glänzenden Kristallen oder aus einem zitronengelben kristallinischen Pulver.

I) Analyse.

Angewandt:		Gefunden:
0,7387 g	MoO_3 0,4445 g	
	V_2O_5 entsprechend	11,17 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
0,8444 g	H_2O „	0,0508 g Glühverlust
	V_2O_5 „	12,76 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
		MoO_3 0,5090

			Mittel	Molekularverh.
V_2O_5	13,79%	13,79%	13,79%	3,00
MoO_3	60,17 „	60,31 „	60,24 „	16,60
K_2O		Dff.	19,95	8,40
H_2O	6,02		6,02	13,26

II) Analyse.

Angewandt:		Gefunden:
0,9317 g	MoO_3 0,5693 g	
	V_2O_5 entsprechend	13,08 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
0,7892 g	V_2O_5 „	11,07 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
	H_2O „	0,0492 g Glühverlust
		MoO_3 0,4821 g

			Mittel	Molekularverh.
V_2O_5	12,80%	12,79%	12,8 %	3,00
MoO_3	61,10	61,09	61,10	18,14
K_2O		Diff.	19,9	8,81
H_2O	6,23		6,23	14,78

	berechnet für:		gefunden:	
$K_6V_6O_{18} \cdot 6\,K_2H_4Mo_3O_{12} \cdot 3\,H_2O$			I)	II)
3 V_2O_5	547,2	13,00%	13,79%	12,80%
18 MoO_3	2592,2	61,26	60,24	61,10
9 K_2O	848,7	20,06	19,95	19,90
$13^1/_2 H_2O$	243,2	5,75	6,02	6,23
	4231,3			

Das bisher noch unbekannte Natriumsalz

$$Na_6V_6O_{18} \cdot 6\,Na_2H_4Mo_3O_{12} \cdot 36\,H_2O$$

habe ich folgendermaßen erhalten: 5,5 g V_2O_5 (3 Mol.) und 26 g MoO_3 (18 Mol.) wurden in möglichst wenig Natronlauge gelöst. Die Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert, längere Zeit zum Sieden erhitzt und dann filtriert. Das orangegelbe Filtrat schied nach einigen Tagen geringe Mengen eines weißen pulverigen Niederschlages ab, der durch Filtration entfernt wurde; bei weiterem Stehen schied sich wieder ein fein pulveriger gelblichweißer Niederschlag ab und darauf große hellgelbe Rhomboeder. Die Letzteren wurden von den Krusten mechanisch getrennt (die schwerlösliche Kruste wurde nicht weiter untersucht). Aus der Mutterlauge schieden sich wieder schöne blaßgelbe glänzende Kristalle aus, die kleiner waren als die der ersten Kristallisation, aber ganz frei von den schwerlöslichen Krusten.

I) Analyse.

Angewandt:		Gefunden:
0,7820 g	MoO_3 0,4474 g	
	H_2O entsprechend	0,1492 g Glühverlust
	V_2O_5 „	10,03 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
0,7935 g	H_2O „	0,1507 g Glühverlust

			Molekularverh.
V_2O_5	11,68%		3,00
MoO_3	57,21		18,62
Na_2O	12,02	Diff.	9,19
H_2O	19,08	18,99%	4,96

II) Analyse.

Angewandt: Gefunden:

0,6806 g	MoO_3 0,3883 g	
	H_2O entsprechend	0,1294 g Glühverlust
	V_2O_5 „	8,88 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
0,5872 g	H_2O „	0,1112 g Glühverlust
	V_2O_5 „	7,61 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
		MoO_3 0,3353 g

			Mittel	Molekularverh.
V_2O_5	11,88%	11,82%	11,85%	3,00
MoO_3	57,05 „	57,10 „	57,07 „	18,30
Na_2O		Diff.	12,06 „	8,97
H_2O	19,02%		19,02 „	4,88

Berechnet für: $Na_6V_6O_{18} \cdot 6\,Na_2H_4Mo_3O_{12} \cdot 36\,H_2O$		Gefunden: I)	II)
3 V_2O_5	11,97%	11,68%	11,85%
18 MoO_3	56,82	57,21	57,07
9 Na_2O	12,25	12,02	12,06
48 H_2O	18,96	19,03	19,02

Die gleichfalls noch nicht dargestellten Baryumsalze

$Ba_3V_6O_{18} \cdot 6\,BaH_4Mo_3O_{12} \cdot 20$ oder **$74\,H_2O$**

wurden folgendermaßen erhalten: Eine Lösung von 5,5 g V_2O_5 und 26 g MoO_3 in Natronlauge wurde mit überschüssiger Essigsäure versetzt, etwa eine halbe Stunde gekocht und dann filtriert. In dem einen Falle (I) wurde zu der heißen filtrierten Lösung eine etwa 20—25%ige Baryumchloridlösung allmählich zugesetzt; es bildete sich zuerst ein hellgelber Niederschlag, der langsam in Lösung ging, dann aber ein dauernder Niederschlag, der bald abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet wurde. Gelbes kristallinisches Pulver. In dem anderen Falle (II) wurde die filtrierte Lösung langsam

in eine warme Lösung von überschüssigem Baryumchlorid eingegossen; es schied sich sofort ein hellgelber Niederschlag aus, der wie der erste getrocknet wurde. Er war etwas heller gelb gefärbt als Niederschlag I. Beide Niederschläge sind in Wasser schwer, in verdünnter Salzsäure leicht löslich.

(I) Analyse.

Angewandt:		Gefunden:
0,8460 g	H_2O entsprechend	0,0952 g Glühverlust
0,8239 g	H_2O „	0,0921 g Glühverlust
1,0466 g	BaO „	0,4162 g $BaSO_4$
0,8649 g	V_2O_5 „	10,02 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
1,1899 g	BaO „	0,4718 g $BaSO_4$
	V_2O_5 „	13,75 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
		0,6085 g MoO_3

	1%	2%	Mittel	Molekularverhältnis
V_2O_5	10,57	10,54	10,55	3,00
MoO_3	51,14		51,14	18,42
BaO	26,13	26,05	26,08	8,81
H_2O	11,25	11,18	11,22	32,04

(II) Analyse.

Angewandt:		Gefunden:
0,9104 g	MoO_3 0,3967 g	
	BaO entsprechend	0,3064 g $BaSO_4$
	V_2O_5 „	8,73 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
0,8054 g	H_2O „	0,1988 g Glühverlust
0,7262 g	H_2O „	0,1798 g Glühverlust
0,8900 g	BaO „	0,3016 g $BaSO_4$
	V_2O_5 „	8,46 ccm $^1/_{10}$n . $KMnO_4$
		MoO_3 0,3879 g

	1%	2%	Mittel	Molekularverhältnisse
V_2O_5	8,74	8,70	8,72	3,00
MoO_3	43,57	43,59	43,58	19,04
BaO	22,12	22,27	22,20	9,10
H_2O	24,68	24,74	24,71	86,2

Berechnet für: $Ba_3V_6O_{18} . 6\,BaH_4Mo_3O_{12}$			Gef. in % von:	
	(I) 20 H_2O	(II) 74 H_2O	(I)	(II)
V_2O_5	10,72%	9,00%	10,55	8,72
MoO_3	50,87	42,71	51,14	43,58
BaO	27,10	22,76	26,08	22,20
H_2O	11,31	25,53	11,22	24,71

Liebert*) gibt an, durch Kochen berechneter Mengen V_2O_5, MoO_3 und K_2CO_3 mit Wasser eine Lösung erhalten zu haben, aus der sich ein Salz von der Zusammensetzung $3\,K_2O . V_2O_5 . 12\,MoO_3 . 15\,H_2O$ in gelben körnigen Kristallen ausschied. Ich habe diesen Versuch genau nach Liebert's Angaben wiederholt ausgeführt, ohne je ein einheitliches Produkt von der angegebenen Zusammensetzung erhalten zu können. Ich erhielt nur Gemenge von bekannten molybdänärmeren Salzen.

Milch**) hat durch Sättigen einer heißen Lösung von Ammoniummolybdat mit V_2O_5 aus der konzentrierten filtrierten Lösung das Salz $10\,(NH_4)_2O . 3\,V_2O_5 . 24\,MoO_3 . 10\,H_2O$ in kleinen gelben Kristallen erhalten. Dieses Salz läßt sich auffassen als eine Verbindung von Ammoniumhexavanadat mit 8 Molekülen Trimolybdat: $(NH_4)_4V_6O_{17} . 8\,(NH_4)_2H_2Mo_3O_{11} . 2\,H_2O$. Es scheint, daß das Bindevermögen des Hexavanadates für Trimolybdat mit 6 Molekülen des letzteren noch nicht erschöpft ist. Ich habe wiederholt Salze erhalten, in denen das Verhältnis $MoO_3 : V_2O_5$ größer ist als 6 : 1 bezw. 18 : 3; es scheint in ihnen ein Molekül Hexavanadat mit 7 bezw. 10 Molekülen Trimolybdat verbunden zu sein. Eine Lösung von 5,5 g V_2O_5 und 26 g MoO_3 in Kalilauge wurde in der Kälte mit überschüssiger Essigsäure versetzt; aus der filtrierten gelben Lösung schied sich alsbald ein Kristallgemenge aus, das aus hellgelben und farblosen kleinen Prismen und aus einem rötlichgelben feinen Pulver bestand. Es wurde abgesaugt; aus einer Mutterlauge schied sich alsbald ein feinkristallinischer Niederschlag aus, der nach dem Trocknen ein

*) 1. c. S. 52.

**) Diss. Berlin 1887 S. 27.

rötlich blaßgelbes Pulver darstellte, das offenbar mit dem einen Gemengteil der ersten Kristallisation identisch war.

Analyse.

Angewandt:			Gefunden:
0,6552 g	MoO_3	0,4135 g	
	H_2O entsprechend		0,0407 g Glühverlust
	V_2O_5	„	8,24 ccm $^{n}/_{10}$ n. $KMnO_4$
0,8510 g	V_2O_5	„	10,47 ccm $^{1}/_{10}$ n. $KMnO_4$
		MoO_3	0,5402 g

	I%	II%	Mittel	Molekularverhältnisse
V_2O_5	11,47	11,22	11,34	3,00
MoO_3	63,11		63,11	21,20
K_2O		Diff.	19,33	9,89
H_2O	6,21		6,21	16,64

	ber. in %:		gef. in%:
$K_6V_6O_{18}$. 7 $K_2H_4Mo_3O_{12}$. 3 H_2O			
3 V_2O_5	547,2	11,35	11,34
21 MoO_3	3024,	62,73	63,11
10 K_2O	943,0	19,12 Diff.	19,33
17 H_2O	306,26	6,35	6,21
	4820,46		

5,5 g V_2O_5 und 26 g MoO_3 wurden wieder in Kalilauge gelöst, die heiße Lösung mit überschüssiger Essigsäure versetzt und 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Sie blieb dabei völlig klar, auch nach dem Erkalten trat keine Ausscheidung ein, obwohl die Lösung übersättigt sein mußte. Beim Impfen mit einigen Kriställchen des Salzes $K_3HV_6O_{17}$. 6 $K_2H_4Mo_3O_{12}$ trat sofort Kristallisation ein. Da sich aber beim Stehen über Nacht auch farblose Nadeln ausschieden, wurde die ganze Kristallisation mit der Mutterlauge nochmals längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei ging fast alles in Lösung. Aus dem Filtrat vom Ungelösten schieden sich beim Erkalten schöne, klare, glänzende, gelbe Prismen aus. Ihre Mutterlauge gab eine zweite Kristallisation. Die Kristalle sind in Wasser ziemlich leicht, leichter noch in Säuren löslich.

Analyse.

Angewandt:		Gefunden:
0,7505 g	MoO_3 0,5105 g	
	H_2O entsprechend	0,0575 g Glühverlust
	V_2O_5 „	6,85 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
0,8631 g	V_2O_5 „	7,79 „ $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
		0,5872 g MoO_3

	I%	II%	Mittel	Molekularverhältnisse
V_2O_5	8,32	8,23	8,27	3,00
MoO_3	68,03	68,02	68,02	31,20
K_2O		Diff.	16,05	11,25
H_2O	8,40		7,66	28,09

	berechnet:		gefunden:
$K_3HV_6O_{17} . 10\ K_2H_4Mo_3O_{12} . 8\ H_2O$			
3 V_2O_5	546,3	8,06 %	8,27 %
30 MoO_3	4629,0	68,29 %	68,02 %
$11^1/_2\ K_2O$	1089,0	16,00 %	16,00 %
$28^1/_2\ H_2O$	513,4	7,57 %	7,66 %
	6778,7		

Ein noch molybdänreicheres Salz beschreibt Gibbs*) unter der Formel

$$8\ (NH_4)_2O\ .\ V_2O_5\ .\ 18\ MoO_3\ .\ 15\ H_2O.$$

Die Zusammensetzung dieses Salzes, das nur 5,12% V_2O_5 enthält, nähert sich der des Ammoniumparamolybdates und wahrscheinlich handelt es sich um dieses durch etwas Hexavanadat verunreinigtes Salz.

*) 1. c S. 377.

III.

Verbindungen von Hexavanadat mit Monomolybdat und Trimolybdat zugleich.

Wie aus dem Vorhergehenden sich ergibt, bilden sich die Anlagerungsprodukte von Mono- und Trimolybdaten an Hexavanadat unter sehr ähnlichen Bedingungen. Welche der beiden Arten von Verbindungen entsteht, hängt von der Art der in überwiegender Zahl vorhandenen Molybdatmoleküle ab, außerdem natürlich von der Löslichkeit der möglichen Verbindungen. Unter diesen Umständen läßt sich voraussehen, daß bei ungefähr gleich zahlreich vorhandenen Mono- und Trimolybdatmolekülen und bei ungefähr gleicher Löslichkeit der möglichen Additionsprodukte entweder Gemenge verschiedenartiger Additionsprodukte

$$(\overset{I}{Me_3}HV_6O_{17} \cdot 6\,\overset{I}{MeHMoO_4} \cdot H_2O + \overset{I}{Me_3}HV_6O_{17} \cdot 6\,\overset{I}{Me_2}H_4Mo_3O_{12} \cdot XH_2O)$$

auskristallisieren, oder daß die Hexavanadatmoleküle Mono- und Trimolybdatmoleküle gleichzeitig anlagern unter Bildung einheitlicher Kristalle. In solchen Verbindungen muß dann das Verhältnis $V_2O_5 : MoO_3$ zwischen den Grenzen 3 : 6 und 3 : 18 liegen. In der Tat sind in der Literatur sehr viele Salze mit solchen intermediären Vanadinmolybdänverhältnissen beschrieben worden und auch ich habe öfters derartige Salze beobachtet, z. B. ein Salz von der ungefähren Zusammensetzung $3\,V_2O_5 \cdot 7\,MoO_3 \cdot 4\,Na_2O \cdot 21\,H_2O$ das nach Bildung und Zusammensetzung als Vereinigung von Natriumhexavanadat mit Natriumparamolybdat betrachtet werden kann.

$\mathbf{Na_2H_2V_6O_{17} \cdot Na_2H_4Mo_3O_{12} \cdot 4\,NaHMoO_4 \cdot 16\,H_2O}$ wurde wiederholt in gelblich weißen Kristallen erhalten, als eine Lösung von 3 Mol. V_2O_5 und 6 Mol. MoO_3 in Natronlauge mit soviel Essigsäure versetzt wurde, daß die rotgelbe Farbe der Mischung auf weiteren Essigsäurezusatz nich mehr intensiver wurde

(I) Analyse.

Angewandt:	Gefunden:
0,5801 g	MoO_3 0,2851 g
	H_2O entsprechend 0,0911 g Glühverlust
	V_2O_5 „ 16,1 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
0,5597 g	H_2O „ 0,0882 g Glühverlust
	V_2O_5 „ 15,5 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
	MoO_3 0,2753 g

	1%	2%	Mittel	Molekularverhältnisse
V_2O_5	25,22	25,17	25,20	3,00
MoO_3	49,19	49,15	49,17	7,404
Na_2O			Diff. 9,90	3,46
H_2O	15,70	15,76	15,73	18,93

(II) Analyse.

Angewandt:	Gefunden:
0,6049 g	MoO_3 0,2834 g
	H_2O entsprechend 0,1076 g Glühverlust
	V_2O_5 „ 17,08 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
0,6432 g	H_2O „ 0,1143 g Glühverlust
	V_2O_5 „ 18,17 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
	MoO_3 0,3011 g

			Mittel	Molekularv.
V_2O_5	25,75%	25,75%	25,75%	3,00
MoO_3	46,81	46,85	46,83	6,91
Na_2O			Diff. 9,65	3,30
H_2O	17,76	17,78	17,77	20,96

Berechnet für:			gefunden im Mittel:	
$Na_2H_2V_6O_{17} . Na_2H_4Mo_3O_{12} . 4NaHMoO_4 . 16H_2O$			(I)	(II)
V_2O_5	546,3	25,10%	25,20%	25,75%
MoO_3	1008,0	46,22%	49,17%	46,83%
Na_2O	248,4	11,39%	9,90%	9,65%
H_2O	378,3	17,35%	15,73%	17,77%
	2181,0			

Ein analoges Ammoniumsalz $5(NH_4)_2O . 3V_2O_5 . 7MoO_3 . 13$ oder $16 H_2O$ ist $(NH_4)_4V_6O_{17} . (NH_4)_2H_4Mo_3O_{12} . 4(NH_4)HMoO_4 . 9$

oder 12 H_2O. Dieses hat Toggenburg*) bei der Einwirkung berechneter Mengen MoO_3 und NH_3 auf Ammoniummetavanadat in gelben Nadeln erhalten.

$$K_3HV_6O_{17} \left\{ \begin{matrix} 2\ KHMoO_4 \\ 2\ K_2H_4Mo_3O_{12} \end{matrix} \right\} 6\ H_2O$$

$= 3\ V_2O_5 \cdot 8\ MoO_3 \cdot 4^1/_2\ K_2O \cdot 11^1/_2\ H_2O$ wurde in gelblichweißen Kristallen folgendermaßen erhalten: 3 Mol. V_2O_5 und 6 bis 8 Mol. MoO_3 wurden in Kalilauge gelöst und die warme Lösung mit soviel Essigsäure versetzt, daß sich die gelbrote Farbe der Mischung bei weiterem Essigsäurezusatz nicht mehr vertiefte. Aus der warmen filtrierten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten schöne gelblichweiße nadelförmige Kristalle aus, die mit ganz geringen Mengen von schwerlöslichen kleinen braunroten Kriställchen vermengt waren, welche sich nicht vollständig entfernen ließen.

(I) Analyse.

Angewandt:			Gefunden:	
0,7817 g	H_2O	entsprechend	0,0680 g	Glühverlust
0,5746 g	H_2O	„	0,0508 g	„
0,7576 g	V_2O_5	„	19,74 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$	
0,9664 g	V_2O_5	„	25,12 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$	
			MoO_3 0,4767 g	

			Mittel	Molekularverhältn.
V_2O_5	23,71%	23,76%	23,74%	3,00
MoO_3	48,91	49,33	49,12	7,86
K_2O		Diff.	18,37	4,50
H_2O	8,70	8,84	8,77	11,22

(II) Analyse.

Angewandt:			Gefunden:	
0,6359 g	MoO_3	0,3194 g		
	H_2O	entsprechend	0,0558 g	Glühverlust
	V_2O_5	„	16,28 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$	
0,6877 g	H_2O	„	0,0592 g	Glühverlust
	V_2O_5	„	17,47 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$	
			MoO_3 0,3468 g	

*) Gmelin-Kraut-Friedheim (7. Aufl.), III, 2, S. 196.

			Mittel	Molekularverhältn.
V_2O_5	23,35%	23,17%	23,26%	3,00
MoO_3	50,23	50,43	50,33	8,22
K_2O		Diff.	17,71	4,42
H_2O	8,78	8,61	8,70	11,36

(III) Analyse.

Angewandt: Gefunden:

0,7149 g MoO_3 0,3506 g
H_2O entsprechend 0,0633 g Glühverlust
V_2O_5 „ 18,22 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
0,6264 g V_2O_5 „ 16,12 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
MoO_3 0,3074 g

	Berechnet:		Gefunden:		
			(I)	(II)	(III)
$3V_2O_5$	546,3	23,45%	23,74%	23,26%	23,32%
$8MoO_3$	1152,0	49,44	49,12	50,33	49,05
$4^1/_4K_2O$	424,4	18,21	18,37	17,71	18,78
$11^1/_2H_2O$	207,2	8,89	8,77	8,70	8,85
	2329,9				

Das Salz

$$(NH_4)_4V_6O_{17} \left\{ \begin{array}{l} 2\ NH_4HMoO_4 \\ 2\ (NH_4)_2H_4Mo_3O_{12} \end{array} \right\} 8\ H_2O$$

wurde erhalten als 5.5 g V_2O_5 und 26 g MoO_3 (3+18 Mol.), in heißem Ammoniak gelöst und mit Essigsäure bis zur sauren Reaktion versetzt wurden. Die Mischung wurde noch 15 Minuten gekocht, wobei sie klar blieb. Beim Erkalten schieden sich hellgelbe, leichtlösliche Nadeln in reichlicher Menge aus.

Analyse.

Angewandt: Gefunden:

0,8780 g MoO_3 0,4599 g
V_2O_5 entsprechend 23,43 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
1,0532 g $(NH_4)_2O$ „ 4,974 ccm 1 n. HCl
1,0263 g $(NH_4)_2O$ „ 4,95 ccm „ „
0,8186 g V_2O_5 „ 21,85 ccm $^1/_{10}$ n. $KMoO_4$
MoO_3 0,4302 g

			Mittel	Molekularv.
V_2O_5	24,30%	24,30%	24,30%	3,00
MoO_3	52,38	52,55	52,46	8,19
$(NH_4)_2O$	12,30	12,44	12,44	5,38
H_2O		Diff.	10,80	13,43

berechnet für

$$(NH_4)_4V_6O_{17}\left\{\begin{matrix}2\ NH_4HMoO_4\\2\ (NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}\end{matrix}\right\}8\ H_2O$$

		gefunden:
V_2O_5	24,91%	24,30%
MoO_3	52,52	52,46
$(NH_4)_2O$	11,89	12,44
H_2O	10,68	10,76

Ein ähnliches Ammoniumsalz hat Stamm*) in schwach gelben, rhombischen, in Wasser schwer löslichen Kristallen erhalten.

$$(NH_4)_3HV_6O_{17}\left\{\begin{matrix}2\ (NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}\\4\ (NH_4)HMoO_4\end{matrix}\right\}6\ H_2O$$

Bei einem weiteren Versuche versetzte ich die Lösung von 5,5 g V_2O_5 und 26 g MoO_3 in Ammoniak mit verdünnter Essigsäure im Ueberschuß. Es schieden sich schöne, klare, nadelförmige Kristalle aus, die im Wasser besonders beim Erwärmen mit gelber Farbe leicht löslich waren.

Analyse.

Angewandt:		Gefunden:
0,7440 g	MoO_3	0,4342 g
	V_2O_5	entsprechend 17,4 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$
1,2429 g	$(NH_4)_2O$	„ 5,50 ccm 1 n. HCl
0,5223 g	MoO_3	0,3057

			Mittel	Molekularv.
V_2O_5	21,45%		21,45%	3,00
MoO_3	58,36	58,53	58,45	10,34
$(NH_4)_2O$	11,54		11,54	5,64
H_2O			Diff. 8,56	12,10

*) Diss. Bern 1905 S. 11.

berechnet:			gefunden:
$3\,V_2O_5$	546,3	21,87%	21,45%
$10MoO_3$	1440,0	57,65	58,45
$5^1/_2\,(NH_4)_2O$	286,5	11,47	11,54
$12^1/_2H_2O$	225,2	9,01	8,56
	2498,0		

Es bleibt noch übrig, auf einige Stoffe einzugehen, die als vanadinmolybdänsaure Salze in der Literatur beschrieben sind, deren Formeln aber nicht mit denen der Mehrzahl derartiger Verbindungen in Einklang zu bringen sind. Es sind dies folgende Stoffe:

$4\,(NH_4)_2O\,.\,12\,V_2O_5\,.\,5\,MoO_3\,.\,24\,H_2O$
$(NH_4)_2O\,.\,2V_2O_5\,.\,2MoO_3\,.\,8\,H_2O$
$2\,(NH_4)_2O\,.\,3\,V_2O_5\,.\,4\,MoO_3\,.\,11\,H_2O$
$(NH_4)_2O\,.\,V_2O_5\,.\,2\,MoO_3\,.\,4H_2O,$

welche Friedheim und Castendyck*) als Nebenprodukte erhalten haben, als sie zur Darstellung von Ammoniumsilicovanadinmolybdaten Ammoniummetavanadat auf Ammoniumsilicomolybdat einwirken ließen. Sie beschrieben die oben genannten Stoffe als mikrokristallinische, dunkelbraune oder gelbe, in Wasser unlösliche Rückstände. Die Reaktion, bei der diese Stoffe erhalten wurden, ist sehr kompliziert, verläuft unter Abscheidung von verschiedenen unlöslichen Produkten, deren Einheitlichkeit gar nicht erwiesen, ja nicht einmal wahrscheinlich ist. Ich habe trotzdem den Versuch von Friedheim und Castendyck genau nach ihren Angaben wiederholt, dabei aber die Bildung von dunkelbraunen, unlöslichen Stoffen überhaupt nicht beobachtet, wohl aber die Ausscheidung eines offenbar uneinheitlichen amorphen gelben Niederschlages in reichlicher Menge. Auf seine nähere Untersuchung habe ich aber verzichtet, weil er nicht den Eindruck einer einheitlichen chemischen Verbindung machte. Auch Blum,**) der unter Friedheim's Leitung die Versuche von Friedheim und Castendyck weitergeführt hat, erwähnt wohl die Ausscheidung unlöslicher Vanadinmolybdate, ohne aber darüber irgend welche nähere Angabe zu machen.

*) Ber. 33 (1900) 1615.
**) Diss. Bern 1901. Ueber Silicovanadinmolybdate.

Anhang.

Bemerkungen zur Analyse.

Die Analyse der Vanadinmolybdänverbindungen wurde in folgender Weise in engem Anschluß an die von Traedwell*) angegebene Methode ausgeführt. Zur Bestimmung von Vanadin- und Molybdänsäure wurde eine abgewogene Menge der Verbindung in einer Druckflasche von etw $^1/_2$ Liter Inhalt in ca. 250 ccm Wasser unter Zusatz von 10—15 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und in der Kälte etwa $^1/_2$ Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dann wurde die Flasche verschlossen und im Wasserbade bis zum völligen Absitzen des Niederschlages erhitzt. Nach dem völligen Erkalten wurde das in groben Flocken ausgefallene Molybdänsulfid durch einen gewogenen Gooch-Tiegel abfiltriert und zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser, dann mit Alkohol zur Entfernung der Schwefelsäure vollständig ausgewaschen. Zur Ueberführung in Molybdäntrioxyd wurde der bei ca. 100^0 getrocknete Tiegel in einen größeren Nickeltiegel eingesetzt und mit einem Uhrglas bedeckt im Luftbade bis zum Verschwinden des Geruches nach schwefeliger Säure mit ganz kleiner Flamme erhitzt. Erst nach etwa 2stündigem Erhitzen entfernt man das Uhrglas und erhitzt mit grösserer Flamme bis zur Gewichtskonstanz. Das Filtrat dampft man zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes etwas ein und bestimmt das Vanadin nach der Reduktion mit schwefeliger Säure und Verjagen des Ueberschusses davon durch Kochen unter Durchleiten von Kohlensäure durch Titration wiederholt mit einer auf reines V_2O_5 eingestellten Permanganatlösung (ungefähr $^1/_{10}$ normal).

*) Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie, 4. Aufl. 1907 Leipzig.

Die Bestimmung der Alkalien wurde gewöhnlich in einer getrennten Portion vorgenommen. Abgewogene Mengen der Substanz wurden in ca. 200 ccm Wasser gelöst, die heiße, mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung mit überschüssigem Bleiacetat gefällt, unter öfterem Umschütteln etwa 4 Stunden stehen gelassen. Dann wurde das gebildete Bleivanadat und Bleimolybdat abfiltriert und das durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Blei befreite Filtrat nach dem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft und das Alkali als wasserfreies Sulfat zur Wägung gebracht. Da der in der schwach essigsauren Lösung von Kaliumvanadat durch Bleiacetat erzeugte Niederschlag geringe Mengen von Alkali enthält, das sich durch Auswaschen nicht entfernen läßt, wurde die Fällung bei Anwesenheit von Kalium in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, nach der Neutralisation mit Ammoniak die Abscheidung in der vorher beschriebenen Weise nochmal vorgenommen, und in den vereinigten Filtraten das Alkali bestimmt. In den wenigen Fällen, wo mir so wenig Substanz zur Verfügung stand, daß die Bestimmung aller Bestandteile in einer Portion geschehen mußte, wurde zunächst Molybdän als Sulfid abgeschieden und in dem mit Perhydrol oxydierten Filtrat Vanadinsäure und Alkalien durch Fällung mit Bleiacetat wie oben getrennt.

Die Bestimmung von Ammoniak geschah in der üblichen volumetrischen Weise, indem das aus der alkalischen Lösung durch Kochen vertriebene Ammoniak in einer gemessenen Menge Normalsäure aufgefangen und der Ueberschuß an nicht verbrauchter Säure durch Rücktitration mit Normallauge unter Anwendung von Methylorange bestimmt wurde. Der Wassergehalt wurde direkt nur bei Kalium- und Natriumvanadinmolybdaten durch gelindes Erhitzen aus dem Glühverlust bestimmt. Bei Ammoniumsalzen ergab eine direkte Bestimmung innerhalb weiter Grenzen schwankende Resultate, und es wurde deshalb vorgezogen, als Wassergehalt den

sich aus der Differenz der übrigen Bestandteile zu 100 ergebenden Wert in Rechnung zu setzen.

Die Baryumsalze wurden folgendermaßen untersucht: Aus der schwach salzsauren Lösung wurde zuerst das Baryum in der Hitze durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat in oben beschriebener Weise weiterbehandelt. Das nach dem Stehen über Nacht abfiltrierte und gewogene Baryumsulfat erwies sich bei der Prüfung als frei von Molybdän- und Vanadinsäure.

Um die Zuverlässigkeit meiner analytischen Bestimmungen zu erproben, analysierte ich wiederholt künstlich hergestellte Gemische von Vanadin-, Molybdänsäure und Alkali, deren Zusammensetzung mir aber nicht bekannt gegeben wurde. Die von mir gefundenen Werte sind in der folgenden kleinen Tabelle den vorhandenen Mengen V_2O_5, MoO_3 und Alkali gegenübergestellt.

Trennung von:		Gefunden:	Vorhanden:
MoO_3 und V_2O_5	V_2O_5	0,2521	0,2519
	MoO_3	0,2617	0,2616
MoO_3 und V_2O_5	V_2O_5	0,2076	0,2070
	MoO_3	0,2358	0,2354
MoO_3, V_2O_5 und Na_2O	V_2O_5	0,2153	0,2163
	MoO_3	0,2430	0,2425
	Na_2O	0,1285	0,1301

Zusammenfassung und Schluss.

In der vorstehenden Abhandlung wurde gezeigt, daß die vanadinmolybdänsauren Salze als Doppelsalze von Hexavanadaten mit Mono- und Trimolybdaten zu betrachten sind. Es wurden folgende Verbindungen behandelt, welche zum Teil auf anderem Wege bereits dargestellt und unter anderen Formeln schon beschrieben waren, zum Teil von mir auf neuem Wege erhalten oder überhaupt ganz neu dargestellt wurden:

	Seite
$(NH_4)_3H_3Mo_6O_{21} \cdot 2\,H_2O$ oder $10\,H_2O$	12
$K_3HV_6O_{17} \cdot 6\,KHMoO_4 \cdot 7{,}8$ oder $10\,H_2O$	22
$K_3V_3O_9 \cdot 3\,K_2MoO_4 \cdot 12\,H_2O$	23
$Na_4V_6O_{17} \cdot 6\,NaHMoO_4 \cdot 12\,H_2O$	24
$(NH_4)_3HV_6O_{17} \cdot 5\,(NH_4)HMoO_4 \cdot 9\,H_2O$ oder $6\,H_2O$	25—26
$(NH_4)_3HV_6O_{17} \cdot 6\,(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12} \cdot H_2O$	27
$K_3HV_6O_{17} \cdot 6\,K_2H_4Mo_3O_{12} \cdot 6\,H_2O$	28
$K_2H_2V_6O_{17} \cdot 6\,K_2H_4Mo_3O_{12}$	30
$BaH_2V_6O_{17} \cdot 6\,BaH_2Mo_3O_{12} \cdot 24$ oder $36\,H_2O$	31
$Ba_2V_6O_{17} \cdot 6\,BaH_2Mo_4O_{17} \cdot 41\,H_2O$	32
$(NH_4)_6V_6O_{18} \cdot 6\,(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12} \cdot 9\,H_2O$	32
$K_6V_6O_{18} \cdot 6\,K_2H_4Mo_3O_{12} \cdot 3\,H_2O$	33
$Na_6V_6O_{18} \cdot 6\,Na_2H_4Mo_3O_{12} \cdot 36\,H_2O$	34
$Ba_3V_6O_{18} \cdot 6\,BaH_4Mo_3O_{12} \cdot 20$ oder $74\,H_2O$	35
$K_6V_6O_{18} \cdot 7\,K_2H_4Mo_3O_{12} \cdot 3\,H_2O$	37—38
$K_3HV_6O_{17} \cdot 10\,K_2H_4Mo_3O_{12} \cdot 8\,H_2O$	38—39
$Na_2H_2V_6O_{17} \cdot Na_2H_4Mo_3O_{12} \cdot 4\,NaHMoO_4 \cdot 16\,H_2O$	40
$K_3HV_6O_{17}$ { $2\,KHMoO_4$; $2\,K_2H_4Mo_3O_{12}$ } $6\,H_2O$	42
$(NH_4)_4V_6O_{17}$ { $2\,(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}$; $2\,NH_4HMoO_4$ } $8\,H_2O$	43

Lebenslauf.

Ich, Zygmunt Perkowski, bin am 26. Januar 1884 zu Wilno in Littauen geboren. Im Jahre 1893 bin ich daselbst in das humanistische Gymnasium eingetreten und habe dasselbe im Jahre 1904 absolviert. Im Herbst 1904 wurde ich an der Universität zu Warschau immatrikuliert und habe mich zuerst dem Studium der Medizin zugewendet. Im Jahre 1906 bin ich nach München gezogen, wo ich mich zuerst den zoologischen und botanischen Studien widmete. Im Herbst 1907 habe ich mich endgültig für Chemie entschieden und bei den Herren Professoren von Baeyer und Hofmann Vorlesungen gehört. Vom Wintersemester 1908/09 bis zum Sommersemester 1910 habe ich im Laboratorium für angewandte Chemie der Kgl. Universität München praktisch gearbeitet und daselbst im Sommersemester 1910 das Verbandsexamen bestanden.

Die vorliegende Arbeit habe ich im Chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München in der Zeit vom Wintersemester 1910/11 bis zum Sommersemester 1912 ausgeführt.